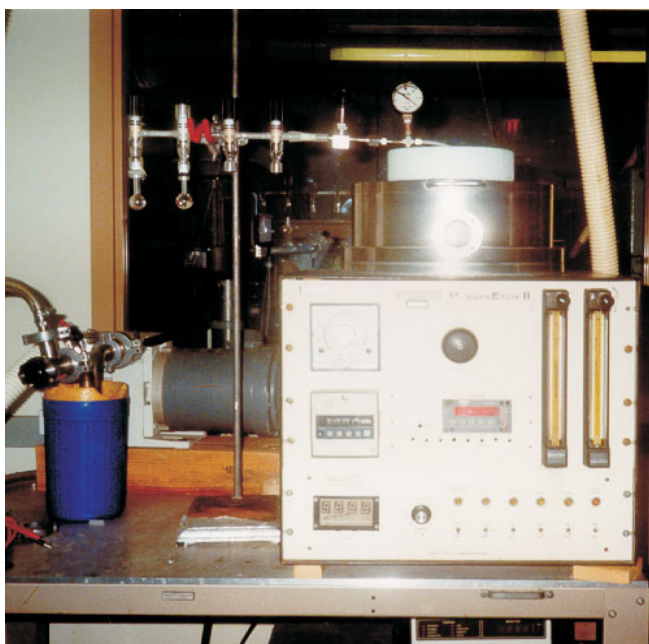


Foto: Odílio B. G. Assis



## Funcionalização de Superfícies por Plasma a Frio

Odílio Benedito Garrido Assis<sup>1</sup>

Processos denominados como "funcionalização", "reestruturação química", "compatibilização superficial" ou simplesmente "ativação" têm sido realizados em superfícies orgânicas e inorgânicas com o objetivo de torná-las quimicamente ativas visando interações com demais compostos presentes em fase aquosa ou gasosa. Esses processos têm sido obtidos essencialmente via química úmida convencional através de reações com compostos ácidos ou alcalinos que promovam a quebra de cadeias superficiais ou pela inclusão de novos grupos funcionais a essas cadeias. Através da adição de grupos funcionais polares à estrutura de polímeros e óxidos pode-se aumentar significativamente as interações de um substrato sólido. Em particular, a potencialização de propriedades conhecidas como "hidrofilização" e "hidrofobização" via formação de grupos alcanos com terminais hidrofílicos do tipo  $\text{CH}_3$  ou  $\text{CF}_3$  para o segundo caso, tem sido frequentemente conduzidas para a geração de superfícies de interesse à pesquisa em agrociência (Divino et al., 1988; Alves & Assis, 2001).

Embora tratamentos por química úmida sejam processos de relativa simplicidade e operem satisfatoriamente para alguns casos, a funcionalização por esse método nem sempre tem permitido um controle da intensidade e da eficiência das reações que ocorrem sobre as superfícies sólidas. O tratamento de faces ou de regiões

específicas de um substrato sólido, também tem se mostrado, na prática, consideravelmente complexo ou quase inviável de ser realizado via química úmida, inviabilizando em muitos casos os experimentos principalmente no desenvolvimento de sensores com regiões ativas definidas ou com a presença de geometrias definidas, como pontas ou pequenas áreas.

Com o objetivo de superar essas limitações, recentemente os tratamentos químicos têm sido substituídos por técnicas mais aprimoradas de manipulação como a implantação de radicais ou alterações superficiais por bombardeamento via plasma a frio (Denes, 1997; Assis & Martin, 2001). O plasma é o estado de manutenção de um gás parcialmente ionizado, gerando espécies e radicais que são acelerados e acabam por interagir com a superfície da amostra.

O tratamento por plasma pode ser empregado para promover a oxidação ou a polarização superficial de forma homogênea. Um aspecto importante é que topografias irregulares podem ser tratadas de forma contínua com a admissão de grupos funcionais de interesse. Superfícies cerâmicas, metálicas ou poliméricas podem ter sua atividade ou molhabilidade total ou parcialmente alterada pela implantação de grupos polares afins. Esses grupos podem ser igualmente inseridos com igual eficiência em celulose ou estruturas polissacarídicas

<sup>1</sup> Físico, Dr., Embrapa Instrumentação Agropecuária, Caixa Postal 741, CEP 13560-970, São Carlos-SP

como madeira e sementes, alterando o grau de afinidade à água, elevando a hidrofobicidade ou hidroflicidade. A mudança das características superficiais de sementes tem importância técnica podendo em algumas espécies elevar o tempo de transporte e estocagem.

Em laboratório a geração do estado de plasma se faz pelo uso de um reator preenchido com um gás de interesse onde é possível a ionização de espécies pela aplicação de sinal entre eletrodos dispostos internamente, são assumidas como padrões de frequência os intervalos de (Assis, 2000):

- menores que 100 kHz (Baixa frequência)
- 13,56 MHz (Radiofrequência)
- 2,45 GHz (Microonda)

A eficiência de uma reação por plasma está relacionada com a energia necessária para manutenção do estado ionizado. Nesta condição as espécies geradas interagem no estado ionizado e sobre a superfície de interesse em diversas reações como as ilustradas na Figura 1.

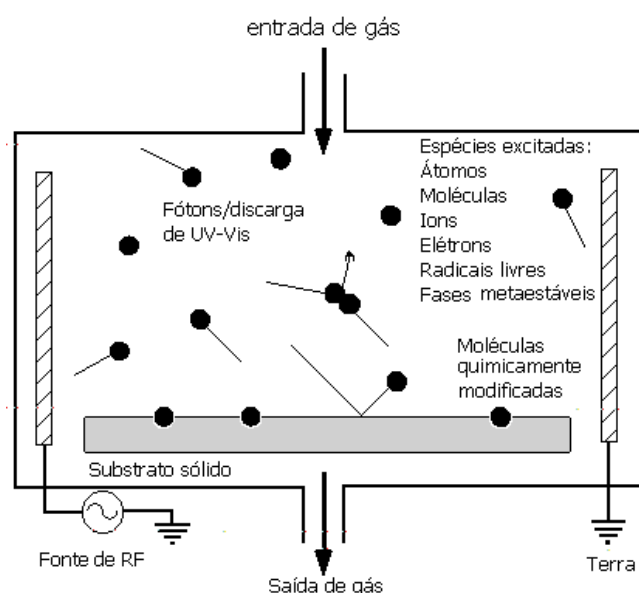


Figura 1 Esquema de um reator das reações por plasma a frio.

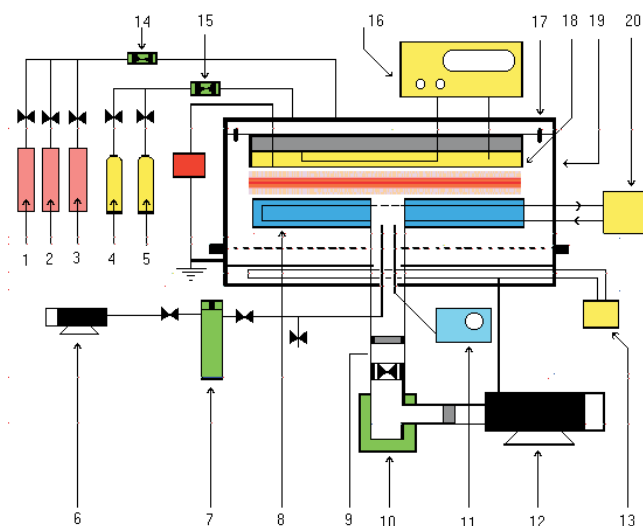
A formação de ligações covalentes ancorando moléculas (enzimas, nucleotídeos, polissacarídeos, etc.) ou a simples ativação de substratos, alterando a natureza das interações que ocorrem na superfície, tem sido convenientemente aplicada no desenvolvimento de biossensores. A funcionalização de superfícies ocorre pela implementação de grupos funcionais diversos, conforme dispostos na tabela a seguir. Em especial grupos do tipo  $\text{SiCl}_x$  são os mais encontrados na literatura e são gerados a partir de ambientes de plasma de  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$ , e  $\text{SiCl}_2\text{H}_2$  (Denes et al., 1996). Esses grupos têm sido incorporados a materiais óxidos inorgânicos e compostos orgânicos, seja para o estabelecimento de superfícies de alta hidroflicidade ou como uma funcionalização intermediária para derivatizações secundárias de acoplamento de moléculas (Rowell, 1998). A Tabela 1 apresenta um sumário dos grupos funcionais obtidos por diversos gases ionizados.

Tabela 1 Grupos funcionais conseguidos por gases ionizados

Grupos Funcionais	Tipo de Plasma
<b>Sufonil (<math>\text{SO}_3</math>)</b>	<b><math>\text{SO}_2</math></b>
<b>Carbonil (<math>\text{CO}_2</math>)</b>	<b><math>\text{CO}_2</math></b>
<b>Clorosilano (<math>\text{SiCl}_x</math>)</b>	<b><math>\text{Si}_x\text{Cl}_y</math></b>
<b>Amino (<math>\text{NH}_2</math>)</b>	<b><math>\text{NH}_3</math></b>
<b>Amino + Sufonil</b>	<b><math>\text{NH}_3 + \text{CO}_2</math></b>
<b>Amino + Sufonil</b>	<b><math>\text{NH}_3 + \text{propano sulfone}</math></b>

Estas derivações prestam-se a formação de ligações covalentes, estabelecendo uma ligação do tipo "forte" entre o suporte e a molécula ativa ou como mais explorado ultimamente, para a formação de "braços espaçadores" reduzindo efeitos estéreos de acoplamento entre as moléculas ativas e o composto a ser reagido. Moléculas espaçadoras têm sido especialmente empregadas em sensores, evitando assim efeitos espaciais que possam "atrapalhar" ou impedir a interação entre os sítios ativos e o substrato reduzindo a atividade enzimática do filme formado.

Esses princípios foram empregados e os resultados aqui apresentados correspondem a funcionalização de lâminas de vidros para acoplamento de moléculas de enzima peroxidase para confecção de sensores de oxigênio. Utilizou-se reator comercial marca Technics, de placas paralelas com câmara cilíndrica de 30 cm de diâmetro, com eletrodos de aço inoxidável (diâmetro de 20 cm) em placas paralelas separados aproximadamente 18 cm. Fonte de alimentação de 50 kHz marca RFPP. O Sistema de vedação é por o-rings fixados na base com controle de entrada e saída de gases por fluxímetros. A Figura 2 apresenta o esquema geral do sistema.



1,2,3 Balões de derivatização - 4,5 gases - 6,12 Bomba rotativa - 7,10 Traps - 8,18 Eletrodos  
9 Tubo exaustão - 11 Leitor vácuo - 14,15 Fluxímetros - 16 Fonte alimentação RF  
17 Tampa superior - 19 Carcaça reator - 20 Refrigeração/circulação

Figura 2. Esquema geral do reator de placas paralelas

A funcionalização se deu pela implantação de grupos funcionais do tipo  $\text{SiCl}_x$  por ambiente de plasma de  $\text{SiCl}_4$ . Plasmas organosilanos possibilitam incrementar o volume

de silício superficial. Esses sítios podem formar quatro ligações covalentes com não-metaís através de hibridização  $sp^3$  conduzindo à formação de moléculas tetragonais (Denes et al., 1996). Uma adicional vantagem da implantação de átomos de Si na superfície é o seu maior tamanho se comparado com átomos de O, N e C, permitindo a formação de uma rede de alto número de coordenação.

As condições experimentais foram:

**Amostras:** lâminas de vidro transparente, espessura de 1 mm, previamente limpos em HF

**Plasma:**  $SiCl_4$  pressão de 100 mtorr por 5 minutos

**Derivatização:** Preenchimento do reator com Diamina Etileno (1 hora) vácuo preenchimento Cloreto Oxálico (1 hora).

**Imobilização:** Imersão em solução rica de peroxidase por 5 minutos.

**Análise:** XPS-Survey em todas as condições intermediárias, XPS da composição superficial.

**Número total de amostras avaliadas:** 12

A Figura 3 ilustra a seqüência experimental

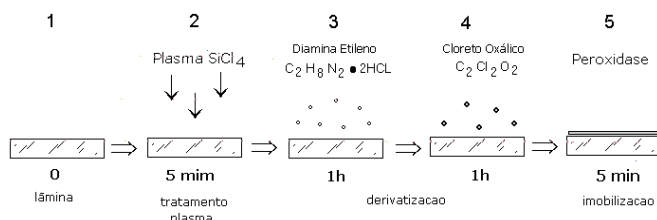


Figura 3 Seqüência de tratamento e derivatização

O objetivo do plasma de  $SiCl_4$  é implantar radicais organosilanos altamente reativos. A derivatização consiste em, após o tratamento, preencher a câmara com gases que irão interagir com os radicais implantados pelo plasma. Para os compostos em questão a seqüência de radicais está ilustrada na Figura 4. A análise química superficial foi realizada em todas as condições intermediárias para avaliar o teor de elementos adsorvidos em cada etapa.

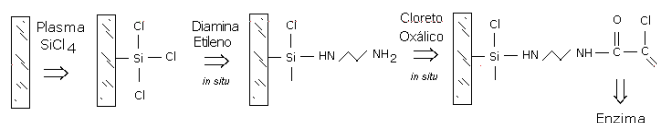


Figura 4 Radicais esperados pelo plasma e derivatização química.

Uma das funções dos radicais, além das interações em suas ligações, é a de estabelecer uma ligação forte com enzima (covalente) e produzir "braço" que prolongue o espaçamento da enzima com o suporte sólido evitando assim que efeitos estéreos "dificultem" ou impeçam a interação com o substrato gerando uma redução da atividade enzimática do filme. Essa condição é essencial em processos catalíticos e o objetivo fundamental da funcionalização, seja ou não via plasma, é estabelecer um filme, ou seqüência de moléculas enzimáticas, ligadas ao vidro onde seus sítios ativos estejam disponíveis para interação com agentes apropriados em meio aquoso.

A etapa de funcionalização por plasma de  $SiCl_4$  pode ser acompanhada por análises de espectroscopia de

fotoelétrons excitados por raios-X (XPS Survey/apresentados nas varreduras da Figura 5 e pela análise quantitativa da concentração atômica dos principais elementos ao longo do processo na Figura 6.

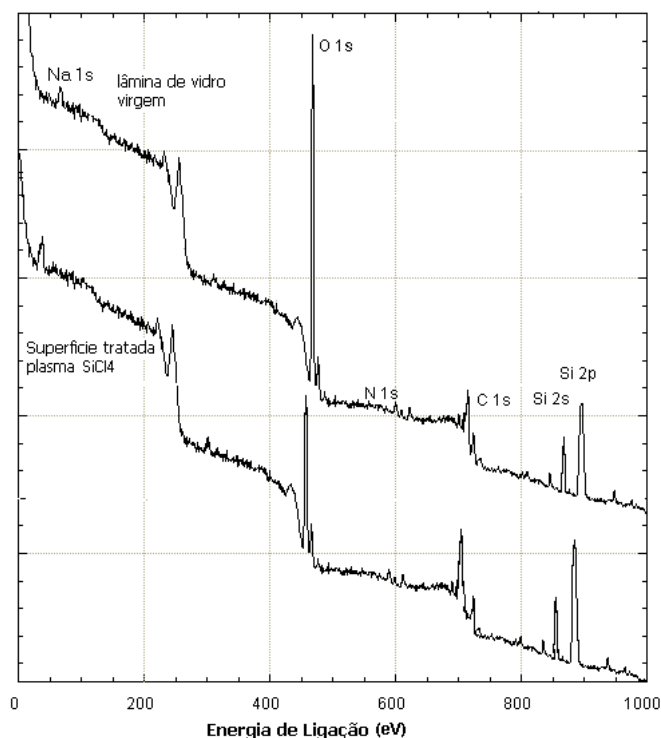


Figura 5 - Varredura XPS, picos de elementos predominantes na superfície das lâminas anterior e posterior a aplicação de plasma de  $SiCl_4$ .

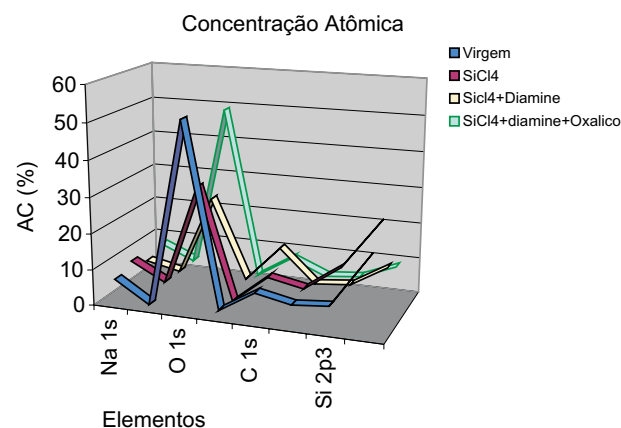


Figura 6 - Concentração atômica relativa (em %) nas superfícies varridas segundo seqüência estabelecida de derivatização empregada neste trabalho.

O XPS é uma ferramenta analítica de alta precisão permitindo a determinação de elementos presentes em profundidades próximas a 50-150 Å. Por meio dessas análises é possível visualizar graficamente as variações das concentrações dos elementos na superfície vítrea, o que confirma a implantação dos radicais, conforme seqüência ilustrada nas figuras anteriores. O oxigênio e o silício, juntamente com o carbono na derivatização orgânica são os elementos que predominam. A comparação simples entre as condições anterior e posterior a aplicação de plasma (Figura 5) acusa uma redução da concentração de oxigênio após o tratamento com um relativo aumento da fração de silício, indicando

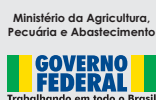
eficiência do processo. Por meio das concentrações atômicas relativas (calculada utilizando-se software baseado na intensidade do pico corrigida por fatores de sensibilidade atômica) pode-se acompanhar as diversas etapas da derivatização anterior a imobilização da enzima. Os resultados aqui apresentados, são anteriores à atividade enzimática e confirmam de um modo geral e analítico a aplicabilidade de processos de plasma a frio na modificação controlada de superfícies. Essas técnicas são bastante versáteis e possibilitam uma série de aplicações de interesse à biotecnologia e agrociência.

### Referências Bibliográficas

- ALVES, C. R., ASSIS, O.<sup>B.G.</sup>, *Surface Modification of Ceramic Household Filtration Candles by SiO<sub>2</sub> Sol-Gel Film Coatings. Journal Key Engineering Materials*, vols 189-191 (2001):91-96
- ASSIS O.B.G., MARTIN, A.R. *Biocompatibility improvement of inorganic and organic polymeric surface by cold-plasma functional groups incorporation. SIXTH INTERNATIONAL CONFERENCE N FRONTIERS OF POLYMERS AND ADVANCED MATERIALS. (Gomes, A.S.L. et al., eds) Recife. Pe. Technical Digest, p.269, March 2001.*
- ASSIS, O.B.G. Programa de Aperfeiçoamento Técnico Junto ao Center for Plasma-Aided Manufacturing University of Wisconsin, Jun-Ago, Madison, USA. RELATÓRIO TÉCNICO DE ESTÁGIO NO EXTERIOR. FAPESP, Proc. 00/610033/98-0, 2000, 27p.
- DIVINO, G.; ASSIS, O.B.G. VIEIRA, D.C. - *Desenvolvimento de Filtros de baixo custo de interesse à Agroindústria. II SIMPÓSIO NACIONAL DE INSTRUMENTAÇÃO AGROPECUÁRIA (II SIAGRO)*, (Cruvinel, P.E. et al. Editores) 2-4 Dez, São Carlos, SP, 1998 p. 328-334
- DENES, F. *Synthesis and surface modification by macromolecular plasma chemistry*. Elsevier Trends Journal, **TRIP** 5[1] (1997): 23-31
- DENES, F., HUA, Z.Q., HOP, C.E.C.A, YOUNG, R.A. *Mechanism of RF-Plasma induced fragmentation of SiCl<sub>4</sub> and surface functionalization of polymeric substrates from SiCl<sub>x</sub> Species. J. of Appl. Polymer Science*, **61** (1996): 875-881
- ROWELL, J., MANOLACHE, S., MATTOSO, L.H.C., SARFATY, M., YOUNG, R.A., DENES, F. *Advanced materials from SiCl<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-RF-Plasma functionalized thermoplastic and lignocellulosic substrates*. In Proceedings of the 2nd INT. SYMP. ON NATURAL POLYMERS AND COMPOSITES. ISNaPol'98, May 1998

### Comunicado Técnico, 43

Exemplares desta edição podem ser adquiridos na:  
**Embrapa Instrumentação Agropecuária**  
 Rua XV de Novembro, 1542 - Caixa Postal 741  
 CEP 13560-970 - São Carlos-SP  
**Fone:** 16 274 2477  
**Fax:** 16 272 5958  
**E-mail:** sac@cnpdia.embrapa.br  
 www.cnpdia.embrapa.br



1a. edição  
 1a. impressão 2001: tiragem 300

### Comitê de Publicações

**Presidente:** Dr. Luiz Alberto Colnago  
**Secretária Executiva:** Janis Aparecida Baldovinotti  
**Membros:** Dr. Clovis Isberto Biscegli,  
 Dr. Ladislau Martin Neto,  
 Dr. Carlos Manoel Pedro Vaz,  
 Dr. Luiz Henrique Capparelli Mattoso,  
 Dr. José Dalton Cruz Pessoa,  
 Dr. Paulo Sérgio de Paula Herrmann Jr.  
**Membro Suplente:** Elomir Antonio Perussi de Jesus

### Expediente

**Supervisor editorial:** Dr. Luiz Alberto Colnago  
**Revisão de texto:** Véra Lucia de Campos Octaviano  
**Tratamento das ilustrações:** Valentim Monzane  
**Editoração eletrônica:** Valentim Monzane